DOCKET NO.: 274940US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kenichi WAKUI SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/00426

INTERNATIONAL FILING DATE: January 20, 2004

FOR: PROCESS OF CATALYTIC CRACKING OF HYDROCARBON

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119 AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY Japan APPLICATION NO

DAY/MONTH/YEAR

16378 24 January 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/00426. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted, OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

Customer Number 22850

(703) 413-3000 Fax No. (703) 413-2220 (OSMMN 08/03) Norman F. Oblon Attorney of Record Registration No. 24,618 Surinder Sachar

Registration No. 34,423

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

OHTANI, Tamotsu
OHTANI PATENT OFFICE
Bridgestone Toranomon Bldg. 6F.
25-2, Toranomon 3-chome
Minato-ku Tokyo 1050001
Japan

IMPORTANT NOTIFICATION
International filing date (day/month/year) 20 January 2004 (20.01.2004)
Priority date (day/month/year) 24 January 2003 (24.01.2003)

- 1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- 2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- 3. (If applicable) An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date Priority application No. Country or regional Office Date of receipt
or PCT receiving Office of priority document

2002 (24.01.2003) 2003 016379 IP 06 Febr 2004 (06.02.2004)

24 Janu 2003 (24.01.2003) 2003-016378 JP 06 Febr 2004 (06.02.2004)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

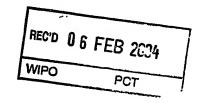
Authorized officer

Eliott PERETTI (Fax 338 9090)

Telephone No. (41-22) 338 9906

)

JAPAN PATENT **OFFICE**



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 1月24日

出 願 番 叧 Application Number:

特願2003-016378

[ST. 10/C]:

[JP2003-016378]

出 人

出光石油化学株式会社

Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office

1月14日 2004年



【書類名】

特許願

【整理番号】

IP15202

【提出日】

平成15年 1月24日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

B011 29/00

【発明の名称】

炭化水素の接触分解方法

【請求項の数】

6

【発明者】

【住所又は居所】

山口県徳山市新宮町1番1号

【氏名】

涌井 顕一

【特許出願人】

【識別番号】

000183657

【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

【識別番号】

100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【選任した代理人】

【識別番号】

100081765

【弁理士】

【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

003171

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0000936

【包括委任状番号】 0000758

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭化水素の接触分解方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素の接触分解方法であって、希土類元素の担持量がゼオライト中のアルミニウムに対して原子比で0.4~20の範囲である結晶性アルミノシリケートゼオライト触媒の存在下に、流動床、移動床、又はトランスファーライン反応形式の連続触媒再生が可能な反応器を用いて、反応温度500~700℃、反応圧力50~500kPa、スチーム/炭化水素(質量比)0.01~2、触媒/炭化水素(質量比)15~50、および接触時間0.1~10秒の反応条件下で行うことを特徴とする炭化水素の接触分解方法。

【請求項2】 希土類元素が、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ガドリニウム、およびジスプロシウムから選ばれた1種以上である請求項1または2に記載の炭化水素の接触分解方法。

【請求項3】 希土類元素の担持量が前記ゼオライト触媒中のアルミニウムに対して原子比で0.6~5の範囲であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の炭化水素の接触分解方法。

【請求項4】 ゼオライトの SiO_2/Al_2O_3 (モル比)が、 $25\sim80$ 0であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の炭化水素の接触分解方法。

【請求項5】 スチーム/炭化水素(質量比)が、0.1~1であることを 特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の炭化水素の接触分解方法。

【請求項6】 分解反応の接触時間が、0.5~5秒であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の炭化水素の接触分解方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭化水素を触媒の存在下に接触分解して軽質オレフィン、主として エチレン及びプロピレンを製造する方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

エチレン、プロピレン等の軽質オレフィンは各種化学品の基礎原料として重要な物質である。従来、これらの軽質オレフィンの製造方法としては、エタン、プロパン、ブタン等のガス状炭化水素あるいはナフサ等の液状炭化水素を原料とし、外熱式の管状炉内で水蒸気雰囲気下に加熱分解する方法が広く実施されている。しかしながらこの方法では、オレフィン収率を高めるために800℃以上の高温を必要とすること、またそのために高価な装置材料を使用しなければならないという問題点を有している。

[0003]

このため、触媒を用いた炭化水素の接触分解法が種々検討されてきている。これらの中でも固体酸特に Z S M − 5 等のペンタシル型ゼオライトを用いた場合は、500~700℃程度の反応温度で比較的高いエチレン、プロピレン収率(それぞれの反応収率が原料炭化水素に対し約10~30質量%)が得られるため、数多くの例が報告されている。例えば、特許文献1、特許文献2等では特定の酸量や酸強度を有する Z S M − 5 型触媒による接触分解法が開示されている。特許文献3、および特許文献4では、銅、コバルト、銀等の遷移金属を含有させた Z S M − 5 触媒による接触分解法が開示されている。また、特許文献6、特許文献7、特許文献8あるいは特許文献9には希土類元素を含有する Z S M − 5 型触媒による接触分解法が開示されている。

[0004]

一般にこれらのゼオライト触媒を用いた反応では、炭化水素の過分解や水素移行反応で生成するカーボン(コーク)が触媒上に付着し、活性劣化を起こすという問題点があるため、流動床反応による連続再生が必要となる場合がある。このような連続再生型反応器では、反応生成物の収率を制御するために運転因子を厳密に制御する必要がある。すなわち、反応生成物の収率や選択率には、反応温度、反応圧力の他に、スチーム/炭化水素(質量比)や触媒/炭化水素(質量比)、あるいはWHSVや接触時間などの運転因子が大きな影響を及ぼす。

[0005]

一般に、流動床型接触分解で使用されるゼオライトの固体酸としての活性が強

い場合には水素移行反応が多く進行する。この水素移行反応は、分解で生成する ガソリン留分等の分岐度を高めたりオクタン価を向上させるためには有利である が、オレフィン留分は水素移行反応によって重質化したりパラフィンになりやす いため、オレフィンを多く得ようとする場合には分解反応器中での水素移行反応 をある程度抑制する必要がある。

[0006]

特許文献10には、希土類カチオン交換フォージャサイト等の一般的な接触分解触媒を用い、500~650℃、WHSV0.2~20h⁻¹で行う接触分解方法が開示されているがこれらの触媒は水素移行活性が強いため、触媒/炭化水素(質量比)は2~12と比較的小さくする必要があり、またエチレン・プロピレンの合計収率も原料に対し約30質量%以下と低い。特許文献11には、リンおよび希土類元素含有の高シリカ含量ペンタシル型ゼオライト触媒を用い、480~680℃、接触時間0.1~6秒で行う接触分解方法が開示されている。この触媒は、ゼオライト中のアルミニウムに対し希土類元素を0.3以下の原子比で含有した触媒であって、水素移行反応がやや抑制されており、触媒/炭化水素(質量比)は4~20とやや大きな値とすることができるが、エチレン・プロピレン収率に大きな改善は見られていない。

[0007]

一方、特許文献8あるいは特許文献9に開示されている触媒は従来より更に多くの希土類元素を酸化物として担持したゼオライト触媒であり、水素移行反応が著しく抑制されてエチレン・プロピレンの収率が増大することが固定床反応器を用いた検討結果で報告されている。しかしながらこのような触媒を用いて流動床で連続的に再生を行いながらエチレン・プロピレンを製造する方法は確立されていなかった。

[0008]

【特許文献1】

特表平3-504737号公報

【特許文献2】

特開平6-346062号公報

【特許文献3】

特開平2-1413号公報

【特許文献4】

特開平2-184638号公報

【特許文献5】

米国特許第5,232,675号明細書

【特許文献6】

米国特許第5,380,690号明細書

【特許文献7】

欧州特許第727,404号明細書

【特許文献8】

特開平11-180902号公報

【特許文献9】

特開平11-253807号公報

【特許文献10】

特開平1-110635号公報

【特許文献11】

特表平9-504817号公報

[0009]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述の課題を解決し、ガス状又は液状炭化水素を原料とし、芳香族 炭化水素や重質物等の副生物の生成を抑制し、長期間安定的にエチレン・プロピ レン等の軽質オレフィンを選択的に製造する方法を提供することを目的とする。

[0010]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、炭化水素を原料として軽質オレフィンを製造するに当たり、特定のゼオライト触媒の存在下に連続反応器を使用して、特定の反応温度、反応圧力、スチーム/炭化水素(質量比)、触媒/炭化水素(質量比)、及び接触時間で接触分解反応を実施することにより



[0011]

すなわち、本発明は、炭化水素の接触分解方法であって、希土類元素の担持量がゼオライト中のアルミニウムに対して原子比で 0.4~20の範囲である結晶性アルミノシリケートゼオライト触媒の存在下に、流動床、移動床、又はトランスファーライン反応形式の連続触媒再生が可能な反応器を用いて、反応温度 500~700℃、反応圧力 50~500kPa、スチーム/炭化水素(質量比)0.01~2、触媒/炭化水素(質量比)15~50、および接触時間 0.1~10秒の条件下で行うことを特徴とする炭化水素の接触分解方法に関する発明である。

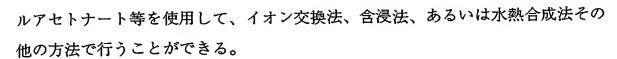
[0012]

【発明の実施の形態】

本発明で使用する炭化水素としては、常温、常圧で液状または液状の炭化水素が使用できる。一般的には、炭素数2~30、好ましくは2~20のパラフィンまたはこれらを主成分(10質量%以上)とする炭化水素が用いられる。このような炭化水素原料としては、例えばエタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等のパラフィン、あるいはナフサ、軽油等の炭化水素留分を挙げることができる。また、原料成分は、飽和炭化水素に限定されるものではなく、不飽和結合を含有するものも使用できる。

[0013]

本発明で使用する触媒は、希土類元素を酸化物として担持したゼオライトを主成分とする。ゼオライトとしては高シリカのゼオライト、特に Z S M - 5 及び/又は Z S M - 1 1 が好ましい。ゼオライトの S i O 2 / A 1 2 O 3 (モル比)は、25~800、好ましくは 40~600であり、さらに好ましくは 80~300である。希土類元素としては特に制限はないが、好ましくは、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ガドリニウム、ジスプロシウム等を挙げることができる。希土類元素は、それぞれ単独で使用しても、また 2 種以上を混合して使用してもよい。触媒への希土類元素の修飾は、種々の塩、例えば酢酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、あるいはアルコキシド、アセチ



[0014]

本触媒での希土類元素は、ゼオライト上に担持あるいは含有されていることが 重要であり、ゼオライトと希土類化合物(酸化物等)を物理的に混合しただけで は本発明の効果は得られない。本発明の触媒において、希土類元素の含有率は、 ゼオライト中のアルミニウムに対し原子比で 0.4~20、好ましくは 0.6~ 5、更に好ましくは 1~3であり、希土類元素の含有率が原子比で前記 0.4未 満の場合は副生成物である重質コークや芳香族化合物が多くなり、一方、前記 2 0を越える場合は触媒活性が低くなりオレフィン収率が低下する。

[0015]

触媒粒子の形状や前記の触媒以外の成分については特に制限はなく、例えば一般的な流動床型触媒に成型して使用することができる。すなわち、粘土鉱物や無機酸化物等のバインダーと共に成型し、流動床型連続反応器等にも使用できるようにする。その際、他のゼオライト成分やアルカリ、アルカリ土類、遷移金属、貴金属、ハロゲン、リン等を含有させることもできる。

[0016]

本発明の接触分解反応は、流動床、移動床、あるいはトランスファーライン反応形式を利用した反応器、好ましくは連続触媒再生が可能な反応器で行われる。反応温度は、500~700℃、好ましくは550~680℃、更に好ましくは580~650℃の範囲である。反応温度が前記500℃未満の場合は分解反応が十分に進行せず、一方、前記700℃を越える場合は過分解反応によりオレフィンの反応収率が低下する。

反応圧力は、 $50\sim500$ k P a、好ましくは $100\sim300$ k P a、さらに好ましくは $150\sim200$ k P a の範囲であり、反応圧力が前記50 k P a 未満では減圧にするための装置が必要となり、一方、前記500 k P a を越えるとオレフィン収率が低下する。

[0017]

本反応においてスチームは原料の希釈やコークの除去作用によってオレフィン

収率を向上させる効果があり、その導入量はスチーム/炭化水素(質量比)として $0.01\sim2$ 、好ましくは $0.1\sim1$ 、さらに好ましくは $0.2\sim0.5$ の範囲である。スチーム/炭化水素(質量比)が前記0.01未満ではオレフィン収量が低下し、一方、前記2を越えると触媒の永久劣化を促進する。

本反応で使用する触媒は多量の希土類元素を含有させて水素移行反応を抑制しているが、触媒単位質量あたりの分解活性も通常の接触分解触媒よりも低いため、触媒/炭化水素(質量比)を大きくする必要がある。ここでいう、触媒/炭化水素(質量比)とは、触媒循環量(ton/h)と原料炭化水素供給速度(ton/h)の比であり、その値は15~50、好ましくは18~40、さらに好ましくは20~30の範囲である。触媒/炭化水素(質量比)が前記15未満では分解反応が十分に進行せず、一方、前記50を越えると触媒の再生に必要な触媒再生滞留時間が長すぎて連続再生が困難になる。

[0018]

反応器内での炭化水素の触媒への接触時間は、炭化水素の原料種による相違、添加率や添加率を望みのものとするために制御することができるが、 $0.1\sim1$ 0秒、好ましくは $0.5\sim5$ 秒、更に好ましくは $0.7\sim3$ 秒の範囲で行われる

本発明における連続触媒再生が可能な反応器とは、流動床、移動床、又はトランスファーライン反応形式で、循環する触媒の一部を抜き出して再生を行いながら反応を行うことのできる反応器を指す。

以上のような条件下に本発明の方法を実施すれば、比較的低温で炭化水素原料を 効率良く分解でき、エチレン、プロピレン等の軽質オレフィンを選択的に製造す ることができる。

[0019]

【実施例】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に 何ら限定されるものではない。

実施例1

[触媒Aの調製]

〔接触分解反応〕

触媒Aを100%スチームを用いて800℃で6時間処理して擬似平衡化させた ものを触媒として用い、下記組成のナフサの接触分解反応を、連続触媒再生が可 能な流動床型反応器を用いて、反応温度630℃、反応圧力140kPa、接触 時間1秒、スチーム/炭化水素(質量比)0.5、および触媒/炭化水素(質量 比)20の条件下で実施した。

結果を表1に示す。

[ナフサの組成]

C 4 留分: 7. 2 質量% C 5 留分: 5 2. 3 質量%

C 6 留分: 35. 7 質量% C 7 留分: 4. 8 質量%

比重: 0.65(15/4℃) 分岐/直鎖比: 0.73

芳香族炭化水素含有量:2質量%

[0020]

実施例2

〔触媒Bの調製〕

希土類として、実施例1におけるLaの代わりにPrを10質量%含むZSM-5触媒(10%Pr/ZSM-5)を調製し、実施例1と同様にして流動床型触媒とした。ゼオライト中のアルミニウムに対するPrの原子比は1.1であり、成型触媒中のバインダーとして使用したカオリナイトおよびアルミナの含有量はそれぞれ50.3質量%、24.5質量%であった。

[接触分解反応]

触媒Bを用い、実施例1と同様にしてナフサの接触分解反応を行った。結果を表1に示す。

[0021]

実施例3

実施例1に記載したと同様の触媒Aを擬似平衡化させたものを用い、反応温度650℃、接触時間0.8秒とした以外は実施例1に記載したと同様の反応条件下で分解反応を実施した。結果を表1に示す。

[0022]

【表1】

実施例番号	実施例1	実施例 2	実施例3	
触媒				
************************************	1.1	1. 1	1. 1	
反応条件				
反応温度(℃)	630	630	650	
触媒/炭化水素(質量比)	2 0	2 0	2 0	
スチーム/炭化水素(質量)	比) 0.5	0.5	0.5	
接触時間 (秒)		1.0	0.8	
生成物組成(原料ナフサに対する質量%)				
エチレン	25.8	24.8	29.5	
プロピレン	19.7	18.8	14.2	
ブテン類	6.7	7. 1	5. 2	
芳香族化合物	4. 1	4. 0	6. 1	
メタン	8.0	8. 1	11.2	
エタン	8.8	8. 5	8.3	
プロパン	8. 5	8. 0	7.4	
ブタン	2. 7	2. 5	2. 3	
C 5 留分	10.5	11.2	8. 5	
コーク	4. 2	4.3	5. 1	
一酸化炭素	0.6	0.7	0.7	
二酸化炭素	0.5_	0.9	0.3	
BX 10 (X)				



比較例1

「触媒Cの調製〕

実施例 1 と同様な方法で、粉末状のプロトン型 2 SM - 5 ゼオライト(ケイ光 X 線で測定した S i O_2 / A 1_2 O_3 (モル比) 5 0 、表面積 3 8 0 m^2 / g (N_2 吸着法による測定値))に、L a を 2 質量%含む Z SM - 5 触媒を調製した。ゼオライト中のアルミニウムに対する L a の原子比は 0 . 2 であった。この 2 % L a / Z SM - 5 をカオリナイトおよびアルミナをバインダーとして流動床型触媒に成型した。成型触媒中のカオリナイトおよびアルミナの含有量はそれぞれ 5 5 . 0 質量%、2 2 . 8 質量%であった。

[接触分解反応]

触媒Cを用い、実施例1と同様にしてナフサの接触分解反応を行った。結果を表2に示す。

表2からわかるように、触媒Cを使用した場合はエチレン、プロピレン収率が低くなっている。

[0024]

比較例2

実施例1で使用したと同様の触媒Aを使用し、触媒/炭化水素(質量比)を12とした以外は、実施例1に記載したと同様にナフサの接触分解反応を行った。 結果を表2に示す。

表2から、触媒/炭化水素(質量比)が本発明の15~50の範囲外である1 2では充分な反応成績が得られないことがわかる。

[0025]

【表2】

比較例番号	比較例 1	上較例2		
触媒				
希土類元素/AI(原子比)	0.2	1. 1		
反応条件				
反応温度(℃)	630	630		
触媒/炭化水素(質量比)	2 0	1 2		
スチーム/炭化水素(質量	比) 0.5	0.5		
接触時間(秒)	1.0	1.0		
生成物組成(原料ナフサに対する質量%)				
エチレン	18.5	15.4		
プロピレン	13.2	11.6		
ブテン類	5. 7	4. 2		
芳香族化合物	10.0	3.5		
メタン	8. 0	6.2		
エタン	7.8	5. 5		
プロパン	8.4	5.8		
ブタン	3. 0	2. 3		
C 5 留分	18.2	39.7		
コーク	5.5	4. O		
一酸化炭素	0.4	0.2		
二酸化炭素	0.3	0.2		

[0026]

【発明の効果】

本発明の炭化水素の接触分解方法によれば、ガス状あるいは液状炭化水素を原料とし、芳香族炭化水素や重質物等の副生を抑制し、長期間安定的にエチレン、プロピレン等の軽質オレフィンを選択的に製造することが可能となる。これによって、従来の加熱分解法と比較して反応温度を比較的低くすることが可能で、経済的に有利な条件でオレフィンの製造を実施することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガス状又は液状炭化水素を原料とし、芳香族炭化水素や重質物等の副生物の生成を抑制し、長期間安定的にエチレン・プロピレン等の軽質オレフィンを選択的に製造する方法を提供する。

【解決手段】 希土類元素の担持量がゼオライト中のアルミニウムに対して原子比で 0. 4~20の範囲である結晶性アルミノシリケートゼオライト触媒の存在下に、流動床、移動床、又はトランスファーライン反応形式の連続触媒再生が可能な反応器を用いて、反応温度 500~700℃、反応圧力 50~500k Pa、スチーム/炭化水素(質量比)0.01~2、触媒/炭化水素(質量比)15~50、かつ接触時間 0.1~10秒の条件下で行うことを特徴とする炭化水素の接触分解方法。

【選択図】 なし

ページ: 1/E

特願2003-016378

出願人履歴情報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日

2000年 6月30日

[変更理由]

住所変更

住 所 氏 名 東京都墨田区横網一丁目6番1号

出光石油化学株式会社